



⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 3909540 A1

⑯ Aktenzeichen: P 39 09 540.1
⑯ Anmeldetag: 22. 3. 89
⑯ Offenlegungstag: 27. 9. 90

⑯ Int. Cl. 5:
C01B 5/00
B 01 J 23/40
B 01 J 35/06
G 21 C 9/00

DE 3909540 A1

⑯ Anmelder:
NIS Ingenieurgesellschaft mbH, 6450 Hanau, DE
⑯ Vertreter:
Strasse, J., Dipl.-Ing., 8000 München; Stoffregen, H.,
Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 6450 Hanau

⑯ Erfinder:
Lukacs, Gabor, Dipl.-Ing., 6000 Frankfurt, DE;
Seidler, Manfred, Dipl.-Ing., 6073 Egelsbach, DE
⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 30 04 677 C2
DE 29 22 717 C2
DE-PS 8 20 134
DE 37 27 207 A1
DE 37 25 290 A1
DE 36 14 267 A1
DE 33 39 242 A1
DE 32 01 789 A1
DE 30 13 753 A1
DE 28 44 294 A1
DE-OS 22 26 697
US 41 19 706

JP 61 197404 A. In: Patents Abstracts of Japan,
C-399, January 23, 1987, Vol.11, No.24;

⑯ Vorrichtung zur Rekombination von Wasserstoff aus einem wasserstoffhaltigen Gasgemisch

Um im Falle einer Kernschmelze in einem Reaktor durch Reaktion von Zirkonium mit Wasserdampf gebildeten Wasserstoff wieder rekombinieren zu können, wird eine Vorrichtung vorgeschlagen, die aus einem mit Platin- oder Palladiumkatalysator beschichteten Trägermaterial besteht, wobei dieses ein thermisch und mechanisch stabiles sowie gegenüber Wasserstoff oder Wasserdampf inertes Material mit großer Oberfläche, beispielsweise ein Gewebe, ein Netz und/oder eine Watte ist und wobei dieses mit Katalysator beschichtete Material in Form von gerahmten Elementen eingesetzt wird, die eine Größe von etwa 1 m · 1 m und eine Dicke von 5 bis 10 cm haben.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Rekombination von Wasserstoff gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruches 1.

Bei einer Kernschmelze in einem Kernreaktor besteht die Gefahr, daß Zirkonium und Wasser reagieren, so daß Wasserstoff entsteht. Steigt der Wasserstoffanteil auf etwa 7 Vol.-% an, so besteht bei Vorhandensein von Luftsauerstoff die Gefahr eine Detonation und damit eines Berstens der Reaktorhülle.

Da die Wasserstoffbildung in solchen Situationen nicht unterbunden werden kann, sind schon Vorschläge unterbreitet worden, eine katalytische Rekombination von Wasserstoff und Sauerstoff zu H_2O mittels beispielsweise Platin oder Palladium durchzuführen bzw. den Wasserstoff schon vor Erreichen der kritischen Konzentration verpuffen zu lassen. So ist es aus der DE-OS 36 04 416 zur Beseitigung von Wasserstoff aus einem wasserstoffhaltigen Gemisch bekannt, innerhalb eines verschließbaren Behälters Folien zu befestigen, deren Material die Wasserstoffbeseitigung bewirkt, indem der Wasserstoff aus dem Gasgemisch durch Absorption im Material entfernt oder in Anwesenheit von Sauerstoff im Gasgemisch oxidiert wird, wobei das Material die Oxidation katalytisch beeinflußt. Um die Folien bei Bedarf zum Einsatz zu bringen, ist im Behälter ein mit Folien behafteter Trägerkörper derart angeordnet, daß sich die Folien nach Öffnen des Behälters in die Umgebung erstrecken.

Aus der DE-OS 37 25 290 ist eine Sicherheitseinrichtung zur katalytischen Oxidation von Wasserstoff in einer Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre mit einer Palladiumlegierung bekannt, wobei in einer gasdicht geschlossenen Katalysatorkammer ein aus der Palladiumlegierung bestehendes Blech oder Netz oder ein mit Palladiumlegierung beschichtetes Trägerblech eingesetzt ist und wobei sich die Katalysatorkammer bei Anwesenheit von Wasserstoff in der die Kammer umgebenden, Sauerstoff enthaltenden Gasatmosphäre öffnet und damit die Palladiumlegierung mit der Atmosphäre in Kontakt bringt.

Bei diesen Blechen oder Folien ist es jedoch zwingend notwendig, sie in Richtung der Luftströmung auszurichten. Außerdem haben sie einen großen Flächenbedarf, dem nur mit mechanischen Hilfsmitteln Rechnung getragen werden kann (die zusammengelegten Folien müssen beispielsweise automatisch auseinandergeklappt werden). Man weiß jedoch, daß für einen normalen Reaktorbereich zur katalytischen Rekombination von Wasserstoff eine katalytisch wirkende Oberfläche zwischen 5000 bis 10 000 m^2 benötigt wird. Nach Schätzungen liegt die Diffusionsgeschwindigkeit von Wasserstoff im Bereich von < 1 cm/s, so daß, um in allen Bereichen einen Abbau von H_2 erreichen zu können, eine räumliche Verteilung von Katalysatoroberfläche über den gesamten Sicherheitsbereich erforderlich ist.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, eine Vorrichtung zur katalytischen Rekombination von Wasserstoff aus einem wasserstoffhaltigen Gasgemisch anzugeben, die für den gesamten Sicherheitsbereich des Reaktors eine hinreichend große katalytisch wirksame Oberfläche aufweist, keiner störanfälligen mechanischen Hilfsmittel bedarf, um die gesamte katalytisch wirksame Oberfläche zum Einsatz zu bringen, die ferner im Störfall gegen Trümmerflug beständig ist und selbst bei teilweiser Beschädigung noch voll wirksam ist.

Diese Aufgabe wird durch eine Vorrichtung gemäß

dem kennzeichnenden Teil des Patentanspruches 1 voll zufriedenstellend gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen einer derartigen Vorrichtung sind Gegenstand der Unteransprüche 1 bis 11.

Erfnungsgemäß wird folglich eine Vorrichtung zur Rekombination von Wasserstoff aus einem wasserstoffhaltigen Gasgemisch bereitgestellt, die aus einem Katalysatorträger mit großer Oberfläche besteht, welches mit dem Platin- oder Palladiumkatalysator beschichtet ist. Das Trägermaterial ist thermisch und mechanisch stabil, so daß Störfallbedingungen und Rekombinationswärme ausgehalten werden, und im Verbund mit der Katalysatorbeschichtung ist es langfristig korrosionsbeständig und versagt auch bei Trümmerflug nicht. Wesentlich ist auch, daß das Material inert gegenüber Wasserstoff und Wasserdampf ist. Geeignete Materialien, die diesen Anforderungen genügen, sind beispielsweise Edelstahl, Aluminium oder Quarz.

Die Geometrie des mit Katalysator beschichteten Trägers sollte Konvektionen ermöglichen, um Wärme abführen und H_2 sowie O_2 zuführen zu können. Die Oberfläche wiederum sollte möglichst groß sein, damit auf kleinem Raum viel Fläche untergebracht werden kann; andererseits darf aber auch keine wirksame Fläche "abgeschattet" und damit unwirksam werden. Die entstehende Wärme darf nicht dazu führen, daß wesentliche Teile des Trägermaterials schmelzen und damit versagen, so daß der aufgebrachte Katalysator unwirksam wird. Aus diesen Gründen ist das mit Katalysator beschichtete Trägermaterial vorzugsweise ein Netz, ein Gewebe und/oder eine Watte, d. h. ein Material mit geringem Strömungswiderstand.

Wichtig ist, daß die notwendige Katalysatorfläche im gesamten Sicherheitsbereich des Reaktors vorgesehen werden kann, was durch überall leicht montierbare einzelne Elemente geschieht. Die größeren Räume mit durch das größere Raumvolumen auch größeren Energiepotentialen bei entsprechenden H_2 -Freisetzung sind durch Montage mehrere Elemente redundant auszustatten. Um die Zahl der Elemente nicht zu groß werden zu lassen, sollte jedes Element eine wirksame Katalysatorfläche von mindestens 20 m^2 haben. Dies kann durch die obenerwähnten entsprechenden Oberflächenstrukturen, wie durch Netz- oder Gewebematerial, erreicht werden. Diese Bauweise hat auch zur Folge, daß der Luftwiderstand gering bleibt, um Konvektionen zu ermöglichen und Abschattungen wirksamer Katalysatorflächen zu vermeiden. Bei einer Größe der Elemente von ca. 1 m \times 1 m, die eine Dicke von vorzugsweise 5 bis 10 cm haben, ist die Baugröße kompakt, so daß die Elemente in allen Räumen installiert werden können. Schließlich sind solche Elemente auch gegen Trümmerflug unempfindlich, denn Netze können beispielsweise reißen, bleiben aber unter Beibehaltung der Funktionsweise in ihren Rahmen befestigt. Bei Verwendung der vorstehend erläuterten Elemente sind für eine benötigte Katalysatorfläche von ca. 5000 m^2 maximal 250 Stück erforderlich. Die Elemente können horizontal von der Reaktorraumdecke abgehängt werden, so daß sie den Betrieb nicht stören.

Der Katalysator sollte fest auf dem Trägermaterial haften. Er kann durch verschiedene Verfahren, wie z. B. durch Aufdampfen, Sputtern, auf galvanischem Wege u. dgl., aufgebracht werden. Welches dieser Verfahren ausgewählt wird, hängt von der Wirksamkeit der sich ausbildenden Oberfläche, der Einhaltung der Zusammensetzung des Katalysators und den Möglichkeiten ab, die sich durch die verschiedenen Trägermaterialien

und Geometrien ergeben (z. B. in der Tiefe von Gewebe).

Beim Einsatz in Bereichen mit hoher H₂-Freisetzungsrates ist es angeraten, in den Elementen katalytische Zünder vorzusehen, oder zu gewährleisten, daß sich der Katalysator bei Anstieg der Wasserstoffkonzentration auf >4% so stark erhitzt, daß sich zündfähige Gemische mit hohen Raten in einer Deflagration abbauen können, ohne daß Wasserstoffkonzentrationen von >10% erreicht werden können. Es empfiehlt sich, die Katalysatoren so auszulegen, daß durch die Rekombination rasch hohe Temperaturen erreicht werden. Dabei sollten bei H₂-Konzentrationen von ca. 4 Vol.-% Temperaturanstiege um ca. 500°C erreicht werden. Damit ist einerseits ein schnelles Ansprechverhalten gegeben, andererseits werden durch das Aufheizen des Katalysators und durch hohe Konvektion hohe Rekombinationsraten erreicht. Schließlich kann bei Erreichen der Zündgrenze der heiße Katalysator auch als Zünder dienen und damit bei hohen Freisetzungsraten für schnellen Abbau sorgen.

Gemäß einer abgeänderten Ausführungsform können auch katalytische Zünder zusammen mit den Katalysatoren eingesetzt werden, wodurch gegebenenfalls eine Reduzierung der Katalysatoroberfläche erreicht werden kann.

Durch die Verwendung der erfundungsgemäßen Elemente ist es nicht mehr erforderlich, daß eine Ausrichtung auf eine bestimmte Strömungsrichtung erfolgen muß. Vielmehr kann jede Richtung gewählt werden, da durch das Material eine hinreichende Wärmeabführung erfolgt. Die bei der stattfindenden kalten Verbrennung erzeugte Wärme führt des weiteren zu einem Auftrieb, durch den Wasserstoff an die Katalysatorflächen herangeführt wird. Es entsteht folglich eine Kaminwirkung.

Es muß selbstverständlich darauf geachtet werden, daß die Materialien selbst in hinreichendem Umfang gekühlt werden, damit bei der kalten Verbrennung von Wasserstoff und Sauerstoff keine Zerstörung erfolgt.

nem Katalysator bestehende Material in einen Rahmen eingespannt ist.

8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß jedes Element eine Katalysatoroberfläche von mindestens etwa 20 m² aufweist.

9. Vorrichtung nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß jedes Element eine Größe von etwa 1 m x 1 m hat.

10. Vorrichtung nach Anspruch 7, 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Elemente zwischen etwa 5 und 10 cm beträgt.

11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß katalytisch wirkende Zünder vorgesehen sind.

Patentansprüche

40

1. Vorrichtung zur Rekombination von Wasserstoff aus einem wasserstoffhaltigen Gasgemisch mittels eines auf einen Träger aufgebrachten Platin- oder Palladiumkatalysators, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysatorträger aus einem thermisch und mechanisch stabilen sowie gegenüber Wasserstoff oder Wasserdampf inertem Material mit großer Oberfläche besteht.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial ein Gewebe ist.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial ein Netz ist.
4. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial eine Watte ist.
5. Vorrichtung nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial aus Edelstahl, Aluminium und/oder Quarz besteht.
6. Vorrichtung nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysatormaterial durch Aufdampfen, Tauchtechnik, Sputtern, auf galvanischem Wege od. dgl. auf das Trägermaterial aufgebracht ist.
7. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer Vielzahl von Elementen besteht, die jeweils so ausgebildet sind, daß das aus Träger und darauf abgeschiede-

50

55

60

65

— Leerseite —